

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-263501

(43)Date of publication of application : 17.09.2002

(51)Int.Cl.

B01J 29/67  
B01J 29/44  
B01J 29/68  
B01J 29/69  
B01J 37/18  
C01B 3/32  
C01B 3/40  
C10K 3/04  
H01M 8/06

(21)Application number : 2001-060060

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 05.03.2001

(72)Inventor : KURACHI SAEKO

**(54) CARBON MONOXIDE SELECTIVE OXIDIZING CATALYST AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a carbon monoxide selective oxidizing catalyst capable of reducing the concentration of carbon monoxide in hydrogen rich gas containing carbon monoxide than before and excellent in selectivity at the time of oxidation of carbon monoxide or capable of realizing carbon monoxide selective oxidation activity sufficient at a lower temperature.

**SOLUTION:** The carbon monoxide selective oxidizing catalyst consists of a carrier comprising ferrierite or ZSM-5 and platinum (Pt) or a metal component, which consists of platinum and at least one kind of a transition metal, supported on the carrier. Alternatively, the carbon monoxide selective oxidizing catalyst consists of the carrier with a maximum pore size of 0.55-0.65 nm and platinum Pt or the metal component, which consists of platinum and at least one kind of the transition metal, supported on the carrier.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-263501

(P2002-263501A)

(43) 公開日 平成14年9月17日 (2002.9.17)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup>             | 識別記号  | F I     | テ-マ-コ-ト(参考)       |
|--------------------------------------|-------|---------|-------------------|
| B 0 1 J                              | 29/67 | B 0 1 J | 29/67 M 4 G 0 4 0 |
|                                      | 29/44 |         | 29/44 M 4 G 0 6 9 |
|                                      | 29/68 |         | 29/68 M 4 G 1 4 0 |
|                                      | 29/69 |         | 29/69 M 4 H 0 6 0 |
|                                      | 37/18 |         | 37/18 5 H 0 2 7   |
| 審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 14 頁) 最終頁に続く |       |         |                   |

(21) 出願番号 特願2001-60060 (P2001-60060)

(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001.3.5)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 倉知 佐恵子

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100096817

弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素選択酸化触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一酸化炭素を含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を従来よりも低減可能であり、また、一酸化炭素を酸化させる際の選択性に優れ、あるいは、より低い温度で充分な一酸化炭素選択酸化活性を実現可能な、一酸化炭素選択酸化触媒を提供する。

【解決手段】 フェリエライトまたはZSM-5からなる担体と、白金 (Pt) または白金と少なくとも一種類の遷移金属とから成り前記担体上に担持される金属成分と、を備える一酸化炭素選択酸化触媒。あるいは、最大細孔径が0.55~0.65ナノメートル (nm) である担体と、白金 (Pt) または白金と少なくとも一種類の遷移金属とから成り前記担体上に担持される金属成分と、を備える一酸化炭素選択酸化触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一酸化炭素を含有する水素リッチガスの供給を受けて、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒であって、

フェリエライトまたは ZSM-5 からなる担体と、白金 (Pt) または白金と少なくとも一種類の遷移金属とから成り前記担体上に担持された金属成分と、を備える一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 2】 一酸化炭素を含有する水素リッチガスの供給を受けて、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒であって、

最大細孔径が 0.55~0.65 ナノメートル (nm) である担体と、

白金 (Pt) または白金と少なくとも一種類の遷移金属とから成り前記担体上に担持された金属成分と、を備える一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 3】 請求項 2 記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記担体は、固体酸である一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 いずれか記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記遷移金属は、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、ルテニウム (Ru)、クロム (Cr)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir) よりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属であることを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 5】 請求項 4 記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記遷移金属は鉄であり、

前記一酸化炭素選択酸化触媒を製造する際に、前記担体上に白金を担持するために用いた溶液中の白金量と、前記担体上に鉄を担持させるために用いた溶液中の鉄量とのモル比の値 ( $[Pt] / [Fe]$ ) が、1.5~7.5 である一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 6】 請求項 5 記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記モル比の値 ( $[Pt] / [Fe]$ ) は、2~6 である一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 7】 請求項 6 記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記モル比の値 ( $[Pt] / [Fe]$ ) は、約 4 である一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 7 いずれか記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記金属成分を前記担体上に担持した後に、前記一酸化炭素選択酸化反応を促進するために用いるのに先立って、還元処理を施したことを特徴とする一酸化炭素選択

酸化触媒。

【請求項 9】 請求項 8 記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記還元処理は、前記一酸化炭素選択酸化反応に供する前記水素リッチガスの温度よりも高い温度で行なうことを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 10】 請求項 8 記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記還元処理は、150~370℃で行なうことを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 11】 一酸化炭素を含有する水素リッチガスの供給を受けて、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒であって、

白金 (Pt)、または、白金と所定の遷移金属から成る金属成分を備え、

前記一酸化炭素選択酸化反応を、以下の条件

(a) 前記水素リッチガスにおける水素以外の含有量が、一酸化炭素濃度約 5000 ppm、二酸化炭素濃度約 25%、酸素量は酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値 ( $[O] / [CO]$ ) が 1 となる量であり、

(b) 前記水素リッチガスが前記一酸化炭素選択酸化触媒上に供給される際の空間速度が約 22000 h<sup>-1</sup> であり、

(c) 反応温度が約 130℃、

の下で進行させるときに、

90% 以上の一酸化炭素低減率を示す一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 12】 請求項 11 記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記条件 (a) ~ (c) の下で前記一酸化炭素選択酸化反応を進行させるときに、

98% 以上の一酸化炭素低減率を示す一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項 13】 一酸化炭素を含有する水素リッチガスの供給を受けて、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、

(a) フェリエライトまたは ZSM-5 からなる担体を用意する工程と、

(b) 前記 (a) 工程で用意した前記担体上に、白金 (Pt)、または、白金と少なくとも一種類の遷移金属とを備える金属成分を担持させる工程とを備えることを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 14】 一酸化炭素を含有する水素リッチガスの供給を受けて、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、

(a) 最大細孔径が 0.55~0.65 ナノメートル (nm) である担体を用意する工程と、

(b) 前記 (a) 工程で用意した前記担体上に、白金 (Pt)、または、白金と少なくとも一種類の遷移金属とを備える金属成分を担持させる工程とを備えることを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 15】 請求項 14 記載の一酸化炭素選択酸化触媒であって、前記担体は、固体酸である一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 16】 請求項 13 ないし 15 いずれか記載の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、前記遷移金属は、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、ルテニウム (Ru)、クロム (Cr)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir) よりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属であることを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 17】 請求項 16 記載の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、前記遷移金属は鉄であり、前記 (b) 工程において、前記担体上に白金を担持させるために用いる溶液中の白金量と、前記担体上に鉄を担持させるために用いる溶液中の鉄量とのモル比の値 ( $[Pt] / [Fe]$ ) が、1.5~7.5 である一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 18】 請求項 17 記載の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、前記モル比の値 ( $[Pt] / [Fe]$ ) は、2~6 である一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 19】 請求項 18 記載の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、前記モル比の値 ( $[Pt] / [Fe]$ ) は、約 4 である一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 20】 請求項 13 ないし 19 いずれか記載の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、(c) 前記 (b) 工程の後に、還元処理を行なう工程をさらに備えることを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 21】 請求項 20 記載の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、前記還元処理は、前記一酸化炭素選択酸化反応に供する前記水素リッチガスの温度よりも高い温度で行なうことを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 22】 請求項 20 記載の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、前記還元処理は、150~370℃で行なうことを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 23】 水素リッチガス中に含まれる一酸化炭素を酸化することによって、該水素リッチガスにおける一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置であって、

前記水素リッチガスを供給する水素リッチガス供給手段と、

前記一酸化炭素を酸化するために用いる酸素を供給する酸素供給手段と、

請求項 1 ないし 12 いずれか記載の一酸化炭素選択酸化触媒を備え、前記水素リッチガス供給手段と前記酸素供給手段から、それぞれ前記水素リッチガスおよび前記酸素の供給を受け、前記一酸化炭素選択酸化反応によって、前記水素リッチガス中に含まれる一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素選択酸化反応部と、を備えることを特徴とする一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項 24】 水素を含有する燃料ガスと酸素を含有する酸化ガスの供給を受け、電気化学反応によって起電力を得る燃料電池を備える燃料電池システムであって、前記燃料電池に対して前記燃料ガスを供給する燃料ガス供給装置を備え、前記燃料ガス供給装置は、請求項 23 記載の一酸化炭素濃度低減装置を備え、該一酸化炭素濃度低減装置によって一酸化炭素濃度を低減した水素リッチガスを、前記燃料ガスとして前記燃料電池に供給することを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

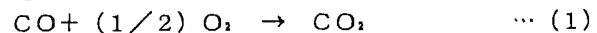
【発明の属する技術分野】 本発明は、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池における電気化学反応に供する水素リッチな燃料ガスとして、ガソリンや天然ガスあるいはアルコール等の炭化水素系燃料を改質して得られる改質ガスが用いられる。このような改質ガスは、通常はある程度の一酸化炭素を含有している。しかし、固体高分子型燃料電池のように白金系の触媒を備える燃料電池では、供給されるガス中に一酸化炭素が含まれると、上記触媒が一酸化炭素被毒を受けて電池性能が低下してしまうおそれがある。そこで、従来は、一酸化炭素濃度低減装置によって改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減した上で、この改質ガスを燃料電池に供給することによって、燃料電池内の触媒が一酸化炭素被毒を受けるのを防止していた。

【0003】 一酸化炭素濃度低減装置内で進行させる反応の一つに、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応がある。一酸化炭素の酸化反応を以下の (1) 式に示す。

【0004】



【0005】 このような一酸化炭素選択酸化反応を促進する触媒としては種々のものが知られており、例えば、特開平 11-347414 号公報では、ゼオライトの一種であるモルデナイトからなる担体上に白金合金が担持

された触媒が開示されている。この従来技術では、白金合金における白金以外の金属成分の割合を20～50原子%とすることで、一酸化炭素選択酸化触媒としての性能の向上を図っている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したような一酸化炭素選択酸化触媒を用いる場合であっても、燃料電池に供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減する性能が不十分な場合があった。このため、一酸化炭素濃度を低減する性能がより優れた一酸化炭素選択酸化触媒が望まれていた。

【0007】ところで、一般に、触媒が促進する反応の活性は、反応温度を上昇させることによって向上させることが可能である。一方、上記一酸化炭素選択酸化反応は、大量に存在する水素中で微量に存在する一酸化炭素を選択的に酸化するものなので、一般に、反応温度が高いほど水素の酸化反応が活発化して、一酸化炭素濃度を低減する効率が低下し、この結果、燃料の利用効率が低下してしまうという問題が生じる。また、反応温度が高いほど、一酸化炭素選択酸化反応の他に、望ましくない反応、例えば水素をメタン化するメタン化反応等が活発化して水素を消費してしまい、燃料の利用効率を低下させてしまうという問題が生じる。したがって、燃料電池システム全体の性能を向上させるために、一酸化炭素選択酸化触媒の性能としては、(1)一酸化炭素濃度の低減率がより高いこと、(2)一酸化炭素を酸化させる際の選択性が高いこと、および、(3)より低い温度で十分な活性を有すること、が求められていた。

【0008】本発明は、こうした問題を解決し、改質ガスのように一酸化炭素を含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を、従来よりも低減する技術を提供することを第1の目的とする。また、一酸化炭素を酸化させる際の選択性に優れた技術を提供することを第2の目的とする。さらに、より低い温度で十分な一酸化炭素選択酸化活性を実現可能な技術を提供することを第3の目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段およびその効果】上述の目的の少なくとも一部を達成するため、本発明の第1の一酸化炭素選択酸化触媒は、一酸化炭素を含有する水素リッチガスの供給を受けて、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒であって、フェリエライトまたはZSM-5からなる担体と、白金(Pt)または白金と少なくとも一種類の遷移金属とから成り前記担体上に担持された金属成分と、を備えることを要旨とする。

【0010】本発明の第2の一酸化炭素選択酸化触媒は、一酸化炭素を含有する水素リッチガスの供給を受けて、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒であって、最大細孔径が0.55～0.65ナノメートル(nm)である担体と、白金(Pt)または白金と少なくとも一種類の遷移金属とから成り前記担体上に担持される金属成分と、を備えることを要旨とする。

【0011】本発明の第3の一酸化炭素選択酸化触媒は、一酸化炭素を含有する水素リッチガスの供給を受けて、水素に優先して一酸化炭素を酸化させる一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒であって、白金(Pt)、または、白金と所定の遷移金属から成る金属成分を備え、前記一酸化炭素選択酸化反応を、以下の条件(a)前記水素リッチガスにおける水素以外の含有量が、一酸化炭素濃度約5000ppm、二酸化炭素濃度約25%、酸素量は酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値([O]/[CO])が1となる量であり、(b)前記水素リッチガスが前記一酸化炭素選択酸化触媒上に供給される際の空間速度が約22000h<sup>-1</sup>であり、(c)反応温度が約130℃、の下で進行させるときに、90%以上の一酸化炭素低減率を示すことを要旨とする。

10

20

30

40

50

【0012】本発明の一酸化炭素濃度低減装置は、水素リッチガス中に含まれる一酸化炭素を酸化することによって、該水素リッチガスにおける一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置であって、前記水素リッチガスを供給する水素リッチガス供給手段と、前記一酸化炭素を酸化するために用いる酸素を供給する酸素供給手段と、上記第1ないし第3いずれかの一酸化炭素選択酸化触媒を備え、前記水素リッチガス供給手段と前記酸素供給手段から、それぞれ前記水素リッチガスおよび前記酸素の供給を受け、前記一酸化炭素選択酸化反応によって、前記水素リッチガス中に含まれる一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素選択酸化反応部と、を備えることを要旨とする。

【0013】本発明の燃料電池システムは、水素を含有する燃料ガスと酸素を含有する酸化ガスの供給を受け、電気化学反応によって起電力を得る燃料電池を備える燃料電池システムであって、前記燃料電池に対して前記燃料ガスを供給する燃料ガス供給装置を備え、前記燃料ガス供給装置は、上記一酸化炭素濃度低減装置を備え、該一酸化炭素濃度低減装置によって一酸化炭素濃度を低減した水素リッチガスを、前記燃料ガスとして前記燃料電池に供給することを要旨とする。

【0014】本発明によれば、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する際に、より高い一酸化炭素低減率を実現することができる。また、担体上に、Ptに加えて遷移元素を担持させて一酸化炭素選択酸化触媒を製造することで、一酸化炭素選択酸化反応の反応温度をより低く設定しても、十分に高い一酸化炭素低減率を実現することが可能となる。反応温度をより低く設定しても高い一酸化炭素低減率が実現できることにより、望ましくない反応の活性が十分に抑えられる温度で、一酸化炭素

選択酸化反応を進行させることができ、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する効率を向上させることができる。一酸化炭素濃度を低減する効率を向上させることができることで、一酸化炭素選択酸化触媒を備える装置をより小型化することが可能となる。また、本発明によれば、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する際に、一酸化炭素だけを酸化する選択性を向上させることができ、これによっても、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する効率を向上させることができる。このような本発明の一酸化炭素選択酸化触媒を用いて一酸化炭素濃度を低減した水素リッチガスを燃料電池に供給すれば、燃料電池の触媒が一酸化炭素被毒を受けるのを防止することができ、電池性能を高く維持することができる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施形態における一酸化炭素選択酸化触媒は、フェリエライトまたはZSM-5からなる担体と、白金(Pt)または白金と少なくとも一種類の遷移金属とから成り前記担体上に担持された金属成分と、を備えている。ここで、フェリエライトとZSM-5は、所定の大きさの細孔を有する多孔体であるゼオライトの一種である。ゼオライトを構成する各原子は、四面体が頂点を共有して作る三次元網目構造を形成しており、この三次元網目構造内に形成される空隙を、上記細孔と呼んでいる。

【0016】一酸化炭素選択酸化触媒を用いて、一酸化炭素を含有する水素リッチガスにおける一酸化炭素選択酸化反応を促進する際には、細孔内を、一酸化炭素や水素が酸素と共に通過する。このとき、細孔の大きさが適切な範囲であれば、分子の大きさが小さい水素は、速やかに細孔内を通過すると共に、分子がより大きい一酸化炭素および酸素は、細孔内(触媒内)に滞在する時間がより長くなる。この結果、一酸化炭素が選択的に酸化され易くなると考えられる。このように、一酸化炭素の選択酸化性能に直接関わる要因としては、上記細孔の大きさ、特に、細孔における最も長い径の長さである最大細孔径の値が重要であると考えられる。

【0017】第1の実施形態においては、担体として用いるフェリエライトが有する細孔の大きさは、例えば $0.43 \times 0.55 \text{ nm}$ であり、最大細孔径は $0.55 \text{ nm}$ である。また、ZSM-5が有する細孔の大きさは、例えば $0.54 \times 0.54 \text{ nm}$ であり、最大細孔径は $0.54 \text{ nm}$ である。例えば、他種のゼオライトであるゼオライトAは、交換カチオンの種類によって細孔径の大きさが変化するが、交換カチオンが $\text{Na}^+$ のときには細孔の大きさは $0.42 \times 0.42 \text{ nm}$ (最大細孔径 $0.42 \text{ nm}$ )であり、交換カチオンが $\text{Ca}^{2+}$ のときには細孔の大きさは $0.5 \times 0.5 \text{ nm}$ (最大細孔径 $0.5 \text{ nm}$ )である。また、他種のゼオライトであるモルデナイトは、細孔の大きさは $0.67 \times 0.70$ (最大細

孔径 $0.7 \text{ nm}$ )である。第1の実施形態における一酸化炭素選択酸化触媒の担体(フェリエライト、ZSM-5)は、細孔の大きさが従来とは異なる適切な値を有しているため、一酸化炭素選択酸化触媒としての優れた触媒性能(より高い一酸化炭素低減率)を実現する。

【0018】本発明の第2の実施形態における一酸化炭素選択酸化触媒は、最大細孔径が $0.55 \sim 0.65 \text{ nm}$ である担体と、白金(Pt)または白金と少なくとも一種類の遷移金属とから成り前記担体上に担持された金属成分と、を備える。最大細孔径の大きさを上記範囲とすることで、既述したように、一酸化炭素選択酸化触媒としてのより優れた触媒性能(より高い一酸化炭素低減率)を実現することができる。

【0019】第2の実施形態においては、担体は、フェリエライトやZSM-5以外のものを利用することが可能であるが、固体酸であることが好ましい。固体酸を担体として用いて製造した一酸化炭素選択酸化触媒では、その触媒表面上でPtの電子密度が低下して、Ptと一酸化炭素との間の結合力が弱まると共に、Ptは酸素と結びつきやすくなると推定される。ここで、「Ptの電子密度が低下する」とは、Ptの電子が微視的に担体側に流れて、Ptが、よりプラスを帯びた状態となることを意味する。一般に、一酸化炭素は白金への吸着力が強く、白金を備える触媒は、一酸化炭素の被毒を受けることによって触媒性能が低下してしまうおそれがある。しかし、上記のように固体酸から成る担体を用いると、Ptと一酸化炭素との結合力が弱まることによって、一酸化炭素選択酸化触媒が一酸化炭素被毒を受けるのを抑えることができると考えられる。さらに、Ptが酸素と結びつきやすくなることによって、一酸化炭素選択酸化反応をより促進することができると考えられる。なお、既述したゼオライトも固体酸の一種である。

【0020】上記した第1と第2の実施形態において、担体上にPtと共に担持される遷移金属は、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、ルテニウム(Ru)、クロム(Cr)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)よりなる群から選ばれた一種類または二種類以上の金属であることが好ましい。

【0021】Ptと共に遷移金属を担持させることによって一酸化炭素低減率が向上する。その理由の一つは、固体酸によって構成された担体上に遷移金属が担持されると、その遷移金属の電子密度が低下することにあると考えられる。すなわち、遷移金属は、固体酸から成る担体上では、電子が微視的に担体側に流れることによってよりプラスを帯びた状態となり、その電子密度が低下すると推定される。なお、X線光電子分光法(XPS)と呼ばれる方法を利用して、電子の結合エネルギー(Binding Energy)を測定することによって電子密度を調べることができる。後述する実施例においてXPSを適用する



と、遷移金属の電子密度が低下していることが確かめられた(図示せず)。既述したように、電子密度が低下すると、より酸素と結びつきやすくなると推定される。このように電子密度が低下した遷移金属が近くに存在することによって、実際の触媒活性を示すPtに対して、一酸化炭素の酸化に必要な酸素が、より供給されやすくなり、一酸化炭素選択酸化反応が促進されると考えられる。また、Ptへの酸素の供給を容易にするという効果をより充分に得るためには、Ptと共に担持させる遷移金属は、それ自体がより酸化されやすく、安定な酸化物を容易に作りやすい性質を有していることが望ましい。この理由から、遷移金属としては、上述のように列挙した金属の中から選択することが好ましい。

【0022】なお、担体上にPtと共に遷移金属を担持させる際には、その担持の順序は、Ptが先であっても、遷移金属が先であっても良く、また、両者を同時に担持させることとしても良い。担持の方法としては、イオン交換法あるいは含浸法などの通常用いられる種々の方法を用いることができる。また、担体上に担持するPtおよび上記遷移元素を、積極的に合金化させることとしても良い。また、上記遷移金属は、一種類の金属からなることとしても良いし、二種以上の金属を用いること\*



【0026】メタン化反応とは、水素からメタンを生じる反応であり、この反応が活発化することによって水素が消費されてしまう。一酸化炭素選択酸化反応を進行させる際の温度が高いほど、メタン化反応などの望ましくない反応が進行しやすくなる。このような望ましくない反応の活性が十分に低い温度範囲(例えば、100~180℃、好ましくは100~150℃)で、一酸化炭素選択酸化反応を行なわせることにより、純度の高い水素リッチガスを得る効率を向上させることができる。

【0027】Ptと共に担体上に担持する遷移金属が鉄(Fe)であるとき、この一酸化炭素選択酸化触媒を製造する際に、担体上に白金を担持させるために用いた溶液中の白金量と、担体上に鉄を担持させるために用いた溶液中の鉄量とのモル比の値([Pt]/[Fe])は、好ましくは1.5~7.5、さらに好ましくは2~6、最も好ましくは約4とすればよい。

【0028】白金と鉄とのモル比の値を上記した値とすることで、より低い温度範囲における一酸化炭素低減率を向上させることができる。したがって、既述した望ましくない反応の活性が十分に低い温度範囲で一酸化炭素選択酸化反応を行なわせ、純度の高い水素リッチガスを得る効率を向上させることができる。

【0029】一酸化炭素選択酸化触媒を製造する際には、上記金属成分を上記担体上に担持した後に、一酸化炭素選択酸化反応を促進するために用いるのに先立って、還元処理を施すことが好ましい。このような還元処理の温度は、一酸化炭素低減装置の使用時における反応

\*としても良い。

【0023】上記した遷移金属をPtと共に担体上に担持させた一酸化炭素選択酸化触媒を用いることで、より高い一酸化炭素低減率を実現できる。また、広い温度範囲で一酸化炭素低減率を向上させることができ、特に、200℃以下の低い温度範囲における一酸化炭素低減率を向上させることができる。ここで、より低い温度範囲における一酸化炭素低減率が向上することによって、逆シフト反応やメタン化反応といった望ましくない反応の活性が十分に低くなる温度において、一酸化炭素選択酸化反応を進行させることが可能となる。

【0024】逆シフト反応とは、二酸化炭素と水素から一酸化炭素と水を生じる反応であり、一酸化炭素選択酸化反応を進行させる環境下において進行し得る反応である。この逆シフト反応の活性が高くなると、一酸化炭素濃度の低減が阻害されると共に、水素が消費されてしまうという不都合を生じる。ここで、逆シフト反応は、高温になるほど活性が高まるという性質を有しているため、一酸化炭素選択酸化反応をより低温で進行させることによって、逆シフト反応を抑えることができる。以下に、逆シフト反応を式(2)として示す。

【0025】

温度よりも高いことが好ましい。ここで、一酸化炭素低減装置の使用時における反応温度は、一酸化炭素選択酸化反応に供する水素リッチガスの温度(すなわち、一酸化炭素低減装置に水素リッチガスを供給する際の入りガス温度)として扱うことが可能である。あるいは、還元処理の温度は、好ましくは150℃~370℃、さらに好ましくは150℃~350℃以下に設定する。

【0030】このような温度範囲で還元処理を行なうことは、一酸化炭素選択酸化反応と共に進行し得る望ましくない反応の活性が十分に低くなるような温度範囲(例えば100~180℃)における触媒性能を確保する上で、大きな効果を示す。なお、還元処理の温度が400℃を越えると、担体であるゼオライトの劣化や、Ptのシンタリングなどに起因する触媒の劣化が進行すると考えられる。

【0031】一酸化炭素選択酸化触媒を製造する際には、通常は、担体上に金属成分(Ptおよび遷移金属)を担持させた後にこれを焼成する。焼成することによって担体上の金属成分はほぼ全体が酸化された状態となる。上記還元処理は、このように酸化された状態にある金属を還元して触媒性能を確保するための処理である。還元処理を行わない触媒を用いる場合には、一酸化炭素選択酸化反応に供する水素リッチガスを触媒上に供給すると、そのときの一酸化炭素選択酸化触媒の温度に応じて徐々に還元処理が進行し、この触媒温度に応じてある程度は金属成分の還元が行なわれると考えられる。しかし、既述したように、望ましくない反応を抑えて一酸

化炭素選択酸化反応の効率を向上させるには、一酸化炭素選択酸化反応は、100～180℃、好ましくは100～130℃程度の十分に低い温度で行なうことが望ましい。そこで、このような反応温度よりも十分に高い温度下で予め還元処理を行なうことで、一酸化炭素選択酸化反応を開始する当初より、十分に高い触媒活性を確保することが可能となる。還元処理の温度を150℃以上とすれば、焼成によって酸化された担体上の金属を、十分に還元することができる。なお、還元処理を行なう時間は、一酸化炭素選択酸化触媒の形状や大きさに応じて、全体が十分に還元されるように適宜設定すれば良い。

【0032】本発明の第3の実施形態における一酸化炭素選択酸化触媒は、白金(Pt)または白金と所定の遷移金属から成る金属成分を備えている。この一酸化炭素選択酸化触媒は、一酸化炭素濃度を低減するために前記一酸化炭素選択酸化触媒上に供給される前記水素リッチガスにおいて、水素以外の含有量が、一酸化炭素濃度5000ppm、二酸化炭素濃度25%、酸素量は酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値( $[O]/[CO]$ )が1となる量であって、前記水素リッチガスが前記一酸化炭素選択酸化触媒上に供給される際の空間速度が約22000h<sup>-1</sup>であり、130℃で前記一酸化炭素選択酸化反応を進行させるときに、90%以上の一酸化炭素低減率を示す触媒である。あるいは、上記条件下で一酸化炭素選択酸化反応を進行させるときに、98%以上の一酸化炭素低減率を示す触媒とすることが好ましい。

【0033】理想的な一酸化炭素選択酸化反応は、一酸化炭素だけが選択的に酸化され、水素ガスは一切酸化されないような反応である。このような理想的な選択酸化反応は、供給される水素リッチガスにおいて酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値( $[O]/[CO]$ )が1であれば、一酸化炭素がちょうど完全に酸化されることになる。したがって、上記酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値( $[O]/[CO]$ )が1のときに示す一酸化炭素低減率が高いほど、一酸化炭素だけを酸化する選択性が優れているといえる。なお、一酸化炭素量に対する酸素量の割合が多いほど、水素リッチガス中の一酸化炭素は酸化され易くなって、一酸化炭素低減率は向上するが、供給する酸素量が多いほど、水素も酸化し易くなる。したがって、酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値( $[O]/[CO]$ )が1に近い状態で、充分な一酸化炭素低減率が実現されることが望ましい。

【0034】本発明の各実施形態による一酸化炭素選択酸化触媒は、燃料電池に供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減するために用いることができる。以下に、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒を用いた燃料改質装置を備える燃料電池システムについて説明する。図1は、このような燃料改質装置を備える燃料電池システムの構

成の概略を表わす説明図である。この装置は、燃料電池18と、それに供給する燃料ガスを生成する燃料改質装置とを備えている。燃料改質装置は、所定の原燃料を改質することによって水素を生成する装置であり、改質部10、冷却器12、シフト部14、CO酸化部16を主な構成要素とする。原燃料としては、天然ガス、ガソリンなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール、あるいはエーテルやアルデヒドなどの炭化水素系燃料の中から適宜選択すればよい。

【0035】これらの原燃料は、改質部10において、水蒸気や空気と共に、水蒸気改質反応、あるいは部分酸化反応と呼ばれる反応に供されて、一酸化炭素を含有する水素リッチガスを生成する。生成された水素リッチガスは、シフト部14およびCO酸化部16に供給されて、一酸化炭素濃度の低減が図られる。ここで、改質部10、シフト部14、CO酸化部16は、それぞれ内部で進行する反応を促進する触媒を備えており、触媒に応じた反応温度となるように内部温度が制御される。例えば、上記原燃料としてガソリンなどを用いる場合には、改質反応は900℃程度の温度条件で行なわれるが、シフト触媒が促進するシフト反応は、200～300℃程度の温度条件で行なわれる。このため、図1に示した装置では、改質部10で生成された水素リッチガスは、シフト部14に供給するのに先立って、冷却器12において冷却される。

【0036】シフト部14は、冷却器12から水素リッチガスの供給を受けて、一酸化炭素と水から水素と二酸化炭素を生じるシフト反応を進行させ、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する。シフト部14で一酸化炭素濃度を低減した水素リッチガスは、CO酸化部16に供給されて、さらなる一酸化炭素濃度の低減が図られる。CO酸化部16は、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒を備えており、一酸化炭素選択酸化反応が進行する。このCO酸化部16は、ペレット状に形成した触媒を容器内部に充填した構成を有していても良いし、ハニカムチューブをコーティングした触媒を容器内部に収容した構成を有していても良い。また、CO酸化部16には、圧縮空気をCO酸化部16に供給するブロウ22が併設されている。一酸化炭素選択酸化反応には、ブロウ22から供給される圧縮空気中の酸素が利用される。このようにして一酸化炭素濃度が十分に低減された水素リッチガスは、燃料ガスとして燃料電池18のアノード側に供給され、電気化学反応に供される。なお、燃料電池18のカソード側にはブロウ24が接続されており、ブロウ24からは、酸化ガスとして空気が供給される。

【0037】このような燃料電池システムは、CO酸化部16が本発明の一酸化炭素選択酸化触媒を備えており、一酸化炭素選択酸化反応の活性を十分に高く確保することができる。このため、CO酸化部16をより小型化することが可能であって、装置全体をより小さくする



ことができる。また、一酸化炭素選択酸化反応の活性が高いことにより、燃料電池 18 に供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度を十分に低くすることができ、触媒の一酸化炭素被毒に起因する燃料電池 18 の性能低下を十分に防止することができる。

【0038】さらに、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒を用いることで、充分に一酸化炭素濃度を低減可能となる温度範囲が広がる。この結果、CO酸化部 16 の内部温度が変動しても、一酸化炭素濃度を安定して低減することができる。具体的には、例えば、燃料電池 18 に接続される負荷の大きさが変動して、CO酸化部 16 における処理量（供給される水素リッチガス量）が変動し、それに伴ってCO酸化部 16 の内部温度が昇降する場合にも、より安定して一酸化炭素濃度の低減を行なうことができる。

【0039】また、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒を用いることで、非所望の反応の活性が十分に低い温度条件下（例えば 100～180℃）においてもシフト反応の活性を十分に高く確保することができるため、原燃料から水素を生成する効率全体をより高くすることが可能となる。さらに、本実施例の一酸化炭素選択酸化触媒が、より低い温度で充分な活性を示すことにより、燃料電池システムの始動時に、CO酸化部 16 の暖機時間をより短くすることができるという効果を奏する。燃料電池システムの始動時には、各部を十分に昇温させて、各部における望ましい運転温度にいち早く達することが重要である。このような始動時には、CO酸化部 16 は、通常は上流側から供給される高温の気体によって暖められるが、一酸化炭素選択酸化触媒がより低い温度条件下でも一酸化炭素選択酸化反応を促進可能であるため、より低い温度条件下で一酸化炭素選択酸化反応、すなわち発熱反応がCO酸化部 16 内で進行するようになり、始動時間をより短縮することが可能となる。

#### 【0040】

【実施例】（A）実施例 1、2：実施例 1、2 では、白金を備える一酸化炭素選択酸化触媒において、フェリエライトあるいは ZSM-5 からなる担体を用いた。ここでは、以下に示す（1）～（7）の一酸化炭素選択酸化触媒について、その触媒性能の比較を行なった。なお、これら触媒（1）～（7）は、担体における細孔径の大きさが小さい順に並んでいる。

【0041】（1）比較例 1：A 型ゼオライトの担体上に白金（Pt）を担持させた触媒（Pt(3wt%)/A）；

（2）実施例 1：フェリエライトの担体上に Pt を担持させた触媒（Pt(3wt%)/Fer）；

（3）実施例 2：ZSM-5 の担体上に Pt を担持させた触媒（Pt(3wt%)/ZSM5）；

（4）比較例 2：モルデナイトの担体上に Pt を担持させた触媒（Pt(3wt%)/Mor）；

（5）比較例 3：ゼオライト β の担体上に Pt を担持さ

せた触媒（Pt(3wt%)/β）；

（6）比較例 4：USY-ゼオライトの担体上に Pt を担持させた触媒（Pt(3wt%)/USY）；

（7）比較例 5：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の担体上に Pt を担持させた触媒（Pt(3wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）；

【0042】なお、上記したように、各触媒（1）～（7）では、Pt は、担体重量の 3% に相当する量を担体上に担持することとした。これら触媒（1）～（7）は、いずれもペレット状に形成されており、それぞれのペレットを所定の大きさの反応器内に充填し、一酸化炭素低減率（CO 低減率）を測定することで触媒性能を評価した。

【0043】図 2 は、実施例 1 の触媒（2）の製造工程を表わす説明図である。本実施例では、周知のイオン交換法を用いて触媒を製造した。まず、触媒担体として、フェリエライトからなるペレットを用意する（ステップ S100）。本実施例では、約 0.5×1.5 mm の大きさのペレットを用いた。次に、Pt 換算でペレット重量の 3% に相当するヘキサアンミン白金水酸化塩を含有する溶液中に、このペレットを浸し、フェリエライトが備えるカチオンと、上記白金塩溶液中の白金イオンとの間でイオン交換を行なわせることによって、ペレット上に Pt を担持させた（ステップ S110）。その後、空气中で、120℃ で 2 時間以上乾燥させ（ステップ S120）、250℃ で 1 時間焼成し（ステップ S130）、さらに、水素気流中で 300℃ 2 時間還元処理を行ない（ステップ S140）、触媒（2）を得た。

【0044】他の触媒も同様にして製造した。触媒

（1）および（3）～（6）は、図 2 に示した製造工程のステップ S100 において、上記フェリエライトから成るペレットに代えて、それぞれ、A 型ゼオライトから成るペレット、ZSM-5 から成るペレット、モルデナイトから成るペレット、ゼオライト β から成るペレット、USY-ゼオライトから成るペレット、をそれぞれ用意した。その後、図 2 に示した製造工程のステップ S110～ステップ S140 と同様の処理を行ない、上記触媒（2）と同様に Pt を担持させて各触媒を製造した。また、触媒（7）は、酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）から成るペレットを用いると共に、上記イオン交換法に変えて、周知の含浸法によって製造した。すなわち、酸化アルミニウムペレットを、Pt 換算でペレット重量の 3% に相当するジニトロジアミン白金硝酸塩溶液に浸漬して、ペレットに白金塩を含浸させ、上記イオン交換法と同様に、乾燥、焼成、還元処理の工程を行なった。

【0045】このようにして製造した各触媒に対し、次の条件下で CO 低減率を計測した結果を示すのが図 3 である。

【0046】（1）試験ガスの組成：

CO=0.5%、CO<sub>2</sub>=2.5%；

酸素量 (モル比) …  $[O] / [CO] = 3$  ;  
 $H_2$  balance (上記ガス組成の残りが水素) :  
 (2) 空間速度  $SV = 68,000 h^{-1}$  ;

【0047】ここでは、入りガス温度 (各触媒を充填した反応器に供給する試験ガスの温度) を室温から 300℃まで順次上昇させつつ、上記反応器から排出される排出ガス中の一酸化炭素濃度 (CO 濃度) を測定した。なお、上記試験ガスの組成は、一般的な改質ガスの組成に基づいて設定した。

【0048】図 3 は、このように入りガス温度を順次上昇させつつ排出ガス中の CO 濃度を測定した際に、排出ガス中の CO 濃度が最少となったときの CO 濃度を、上記各触媒ごとに示している。すなわち、縦軸として、排出ガスにおけるこのような最少 CO 濃度 (MIN CO conc.) をとっている。この最少 CO 濃度が低いほど、CO 濃度を低減する触媒性能が良好である。図 3 に示すように、フェリエライトあるいは ZSM-5 を担体とする本実施例の触媒 (2) および (3) は、他の触媒に比べて上記最少 CO 濃度が低く、供給された水素リッチガス中の CO 濃度を低減する能力に優れているという結果が得られた。

【0049】また、上記各触媒について、その担体が有する最大細孔径の大きさと、各触媒が示す最大 CO 低減率 (MAX CO conv.) との関係を示す。ここで、CO 低減率とは、一酸化炭素選択酸化反応によって CO となった CO 量 (排出ガス中の CO 量) と、反応前の CO 量 (試験ガス中の CO 量) とのモル比として表わされている。CO 低減率が大きいほど、CO 濃度を低減する触媒性能が良好である。最大 CO 低減率とは、上記したように入りガス温度を順次変化させながら排出ガス中の CO 濃度を測定して、CO 低減率を算出したときに得られる最も高い CO 低減率の値を指す。図 4 に示すように、フェリエライトあるいは ZSM-5 を担体とする本実施例の触媒 (2) および (3) は、他の触媒に比べて上記最大 CO 低減率が高く、供給された水素リッチガス中の CO 濃度を低減する能力に優れているという結果が得られた。

【0050】(B) 実施例 3~7 : 実施例 3~7 では、フェリエライトを担体として用いる一酸化炭素選択酸化触媒において、担体上に、白金に加えて種々の遷移金属をさらに担持させた。図 5 (A) は、Pt と共に鉄 (Fe) を、フェリエライト担体上に担持させて成る触媒を用いた結果を表わす。同様に、図 5 (B) は、Pt と共にニッケル (Ni) を、図 5 (C) は、Pt と共にコバルト (Co) を、図 5 (D) は、Pt と共にマンガン (Mn) を、それぞれ用いている。また、図 6 (A) は、Pt と共に銅 (Cu) をフェリエライト担体上に担持させて成る触媒を用いた結果を表わす。さらに、図 6 (B)、(C) は、上述した実施例 1 および比較例 5 の触媒を、それぞれ用いた結果を表わす。

【0051】実施例 3~7 の触媒は、図 2 に示した製造工程において、ステップ S100 からステップ S130 の工程を行なってフェリエライト上に Pt を担持させた後、さらに、上記した遷移金属 (Fe、Ni、Co、Mn、Cu のうちのいずれか) を担持させる工程を行なって製造した。すなわち、イオン交換法によって Pt を担持させたフェリエライトペレットを、Fe、Ni、Co、Mn、Cu のうちのいずれかの遷移金属の塩を含む溶液中に浸漬して攪拌し、フェリエライトペレット上にそれぞれの遷移金属をさらに担持させた。その後、ステップ S120、S130 と同様に乾燥・焼成の工程を行ない、それぞれの触媒を完成した。製造した触媒は、実施例 1、2 と同様に、所定の大きさの反応器内に充填して用いた。

【0052】ここで、上記した本実施例の一酸化炭素選択酸化触媒を製造する際には、図 2 に示した製造工程におけるステップ S110 に対応する工程において担体上に担持させる Pt 量は、担体重量の 3% とした。また、上記遷移金属は、担持した Pt 量と遷移金属量とのモル比が 3:1 となるように、担体上に担持させることとした。

【0053】これらの触媒を用いて、図 3 と同様の条件下 (試験ガス組成および空間速度) で CO 低減率を計測した結果を示すのが図 5 および図 6 である。ここでは、入りガス温度を室温から 300℃まで順次上昇させつつ、各入りガス温度に対応するそのときの排出ガス中の CO 濃度を測定し、入りガス温度の変化に従って CO 低減率が変化する様子を調べた。

【0054】図 6 (B) に示すように、フェリエライトに Pt だけを担持させた実施例 1 は、酸化アルミニウムに Pt を担持させて成る比較例 5 (図 5 (C)) に比べて、その最大 CO 低減率が高い。ここで、Pt に加えて上記遷移金属をさらに担持させると、図 5 (A) ~ 図 5 (D) および図 6 (A) に示すように、Pt だけを担持させたものに比べてさらに優れた最大 CO 低減率を示す。また、高い CO 低減率が得られる入りガス温度の範囲が、実施例 1 に比べて広がる。その際、高い CO 低減率が得られる入りガス温度の範囲は、より低温側に広がるという効果が得られた。

【0055】(C) 実施例 8~11 : 実施例 8~11 では、Pt と共に担体上に担持させる Fe の量を変化させた。図 7 (A) は、既述した実施例 1 (図 6 (B)) であり、Pt : Fe のモル比が 3:0 (Fe 無し) である。図 7 (B) の実施例 8 では、Pt : Fe のモル比が 3:0.2 (Pt と Fe とのモル比の値が 1.5)、図 7 (C) の実施例 9 は、Pt : Fe のモル比が 3:0.5 (Pt と Fe とのモル比の値が 6)、図 8 (A) の実施例 10 は、Pt : Fe のモル比が 3:1.0 (Pt と Fe とのモル比の値が 3)、図 8 (B) の実施例 11 は、Pt : Fe のモル比が 3:2.0 (Pt と Fe とのモル

比の値が 1.5) である。なお、図 8 (A) の実施例 10 は、図 5 (A) に示した実施例 3 と同じものである。また、図 8 (C) は、図 6 (C) に示した比較例 5 と同じものである。

【0056】実施例 8～11 は、実施例 3 と同様の方法で製造しており、Pt を担持したフェリエライトペレット上に、さらに、遷移金属である Fe を担持させる際に、用いる Fe 量をそれぞれ異ならせた。製造した触媒は、既述した実施例 1～7 と同様に、所定の大きさの反応器内に充填して用いた。ここで、フェリエライト担体上に担持させる Pt 量は、既述した実施例と同様に担体重量の 3% とした。

【0057】このような各触媒に対し、図 3 と同様の条件下 (試験ガス組成および空間速度) で CO 低減率を計測した。図 7、図 8 は、入りガス温度を室温から 300℃ まで順次上昇させつつ、各入りガス温度に対応するそのときの排出ガス中の CO 濃度を測定したときに、入りガス温度の変化に従って CO 低減率が変化した様子を示す。

【0058】また、図 9 は、図 7 および図 8 における入りガス温度が 130℃ のときの CO 低減率と、Fe 添加量との関係を示す。ただし図 9 では、Pt : Fe のモル比が 3 : 0.75 (Pt と Fe とのモル比の値が 4)、Pt : Fe のモル比が 3 : 2.5 (Pt と Fe とのモル比の値が 1.2) の点が追加されている。

【0059】図 7、図 8 に示すように、Pt に加えてさらに Fe を担持させることで、最大一酸化炭素低減率が向上する。その際、Fe の添加量が 0.2 を越えると、高い CO 低減率を示し得る入りガス温度の範囲がより低温側に広がるという効果が得られる。特に、Pt : Fe のモル比が 3 : 0.5 (Pt と Fe とのモル比の値が 6) ～ 3 : 2.0 (Pt と Fe とのモル比の値が 1.5) のときには、入りガス温度が 100～200℃ の温度範囲で、比較例の一酸化炭素選択酸化触媒に比べて非常に高い一酸化炭素低減率を示した。また、図 9 に示すように、入りガス温度が 130℃ のときには、Pt : Fe のモル比が 3 : 0.5 (Pt と Fe とのモル比の値が 6) から 3 : 1.0 (Pt と Fe とのモル比の値が 3) の間、特に、Pt : Fe のモル比が 3 : 0.75 (Pt と Fe とのモル比の値が 4) 付近のときに、最も高い一酸化炭素低減率を実現可能となるという結果が得られた。

【0060】(D) 実施例 12 : 実施例 12 では、Pt に加えて Fe を担持させて一酸化炭素選択酸化触媒を製造する際に、還元処理の条件を変化させた。実施例 12 は、実施例 3 と同様の方法で製造しており、フェリエライトペレット上に担体重量の 3% の Pt を担持させると共に、Pt とのモル比が 3 : 0.75 となる量の Fe をさらに担持させている。還元処理は、触媒ごとに温度を変えて、水素気流中でそれぞれ 2 時間ずつ行なった。製

造した触媒は、既述した実施例と同様に、所定の大きさの反応器内に充填して用いた。

【0061】図 10 (A) の実施例 12-1 は、還元処理を施さない触媒、図 10 (B) の実施例 12-1 は、300℃ で還元処理を行なった触媒、図 10 (C) の実施例 12-3 は、350℃ で還元処理を行なった触媒、図 10 (D) の実施例 12-4 は、400℃ で還元処理を行なった触媒、図 11 (A) の実施例 12-5 は、450℃ で還元処理を行なった触媒、図 11 (B) の実施例 12-6 は、500℃ で還元処理を行なった触媒、図 11 (C) の実施例 12-7 は、600℃ で還元処理を行なった触媒である。図 11 (D) は、図 6 (C) に示した比較例 5 と同じものである。

【0062】このような各触媒に対し、図 3 と同様の条件下 (試験ガス組成および空間速度) で、入りガス温度を室温から 300℃ まで順次上昇させつつ、各入りガス温度に対応するそのときの排出ガス中の CO 濃度を測定した。図 10、図 11 に示すように、還元処理を行なうことにより、一酸化炭素濃度をより十分に低減し得る入りガス温度の範囲が、より低温側に広がる。

【0063】図 12 は、図 10、図 11 に示した結果に基づいており、上記入りガス温度が 110℃ のときの、還元温度と、排出ガス中の CO 濃度との関係を示す。図 12 に示すように、還元温度が 400℃ よりも低いときに、排出ガス中の一酸化炭素濃度は特に低くなる。

【0064】(E) 実施例 13 : 実施例 13 では、一酸化炭素濃度を低減すべき水素リッチガス中の一酸化炭素量と、一酸化炭素選択酸化反応に供する酸素量との比を変えて、一酸化炭素低減率を調べた。実施例 13 の触媒は、セラミックハニカムを用いて形成しており、セラミックハニカム上に、担体であるフェリエライトと Pt および Fe を担持させた。

【0065】実施例 13 の一酸化炭素選択酸化触媒を製造するには、まず、粉末状のフェリエライトに所定のバインダを加えて作製したスラリーをセラミックハニカム上に塗布し、これを一旦焼成する。このようにフェリエライトを塗布したセラミックハニカムを、既述した実施例と同様に、Pt 塩を含有する溶液、および Fe 塩を含有する溶液に浸漬させて、フェリエライト上に Pt および Fe を担持させ、焼成、還元処理を行なって、実施例 13 の一酸化炭素選択酸化触媒を製造した。比較例 6 の一酸化炭素選択酸化触媒は、実施例 13 の一酸化炭素選択酸化触媒と同様にして製造する際に、フェリエライトのスラリーを塗布する代わりに、酸化アルミニウムのスラリーをセラミックハニカム上に塗布し、塗布した酸化アルミニウム上に、Pt だけを担持させた。

【0066】ここで、実施例 13 の一酸化炭素選択酸化触媒および比較例 6 の一酸化炭素選択酸化触媒では、セラミックハニカム上に塗布する上記担体の量は、セラミックハニカムの体積 1 リットル当たり 120 グラムとし

た。また、担持させる Pt 量は、担体重量の 3% とした。実施例 13 の一酸化炭素選択酸化触媒における Fe の担持量は、Pt と Fe とのモル比が 3:1 となる量である。

【0067】図 13 は、実施例 13 の一酸化炭素選択酸化触媒および比較例 6 の一酸化炭素選択酸化触媒を用いて水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減させる際に、供給する水素リッチガス（試験ガス）中の酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値（ $[O] / [CO]$ ）を、1、2、3 と変化させたときの、排出ガス中の一酸化炭素濃度を測定した結果を表わす。

【0068】測定条件を以下に示す。

（1）試験ガスの組成

$CO = 0.5\%$ 、 $CO_2 = 2.5\%$ ；

酸素量（モル比）…  $[O] / [CO] = 3, 2, 1$ ；

$H_2$  balance（上記ガス組成の残りが水素）；

（2）空間速度  $SV = 22,000 h^{-1}$ ；

【0069】図 13 に示すように、実施例 12 の一酸化炭素選択酸化触媒を用いると、上記酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値が上記範囲のときには、排出ガス中の一酸化炭素濃度を、常に 100 ppm 以下にまで低減することができた。すなわち、上記条件においては、98% 以上の一酸化炭素低減率を実現した。これに対し、比較例 6 の一酸化炭素選択酸化触媒を用いると、酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値が 2 あるいは 3 のときには排出ガス中の一酸化炭素濃度は 500 ppm 前後であり、一酸化炭素低減率は 90% 前後であった。また、酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比の値が 1 のときには、排出ガス中の一酸化炭素濃度は約 2300 ppm であり、一酸化炭素低減率は約 54% であった。

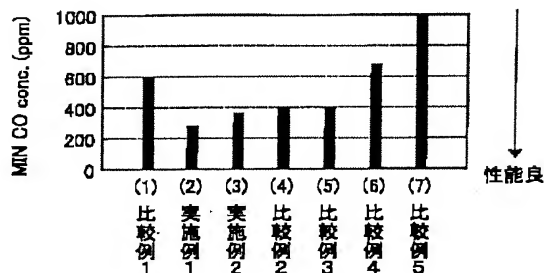
【図面の簡単な説明】

【図 1】燃料電池システムの構成を表わす説明図である。

【図 2】実施例 1 に示した触媒の製造工程を表わす説明図である。

\*

【図 3】



\* 【図 3】種々の担体を用いて製造した一酸化炭素選択酸化触媒について、一酸化炭素低減量を調べた結果を表わす図である。

【図 4】各触媒の担体が有する細孔径の大きさと、各触媒が示す最大 CO 低減率との関係を調べた結果を表わす図である。

【図 5】白金に加えて種々の遷移金属を担持させた影響を調べた結果を表わす説明図である。

【図 6】白金に加えて種々の遷移金属を担持させた影響を調べた結果を表わす説明図である。

【図 7】担持させる Fe 量を変更して製造した種々の一酸化炭素選択酸化触媒について、その性能を比較した結果を表わす図である。

【図 8】担持させる Fe 量を変更して製造した種々の一酸化炭素選択酸化触媒について、その性能を比較した結果を表わす図である。

【図 9】担持させる Fe 量を変更して製造した種々の一酸化炭素選択酸化触媒について、その性能を比較した結果を表わす図である。

【図 10】還元処理温度の影響を調べた結果を表わす説明図である。

【図 11】還元処理温度の影響を調べた結果を表わす説明図である。

【図 12】還元処理温度の影響を調べた結果を表わす説明図である。

【図 13】酸素原子と一酸化炭素分子とのモル比が、一酸化炭素低減量に与える影響を調べた結果を表わす図である。

【符号の説明】

10…改質部

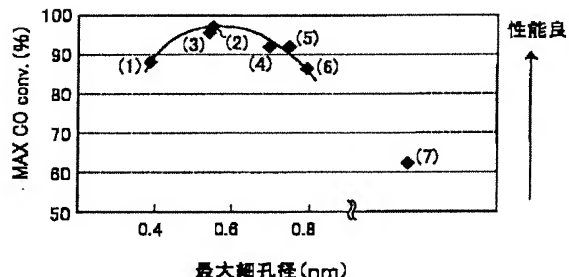
12…冷却器

14…シフト部

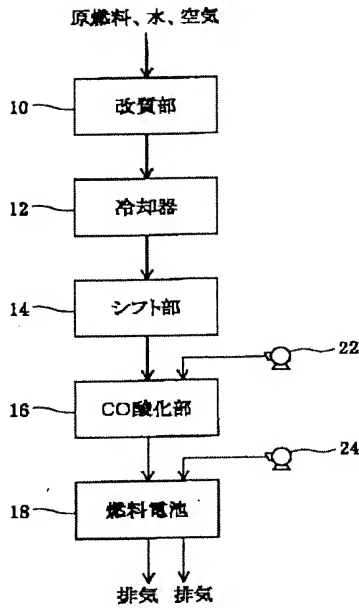
16…CO酸化部

18…燃料電池

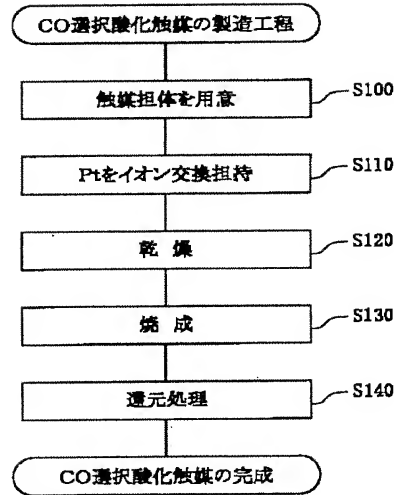
【図 4】



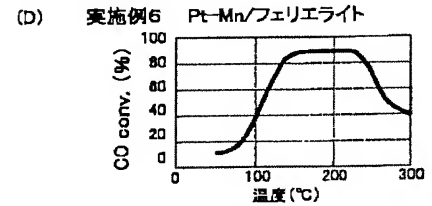
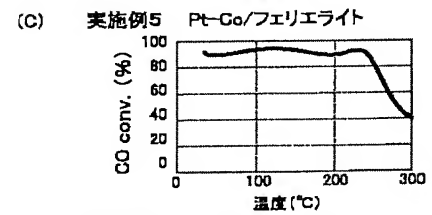
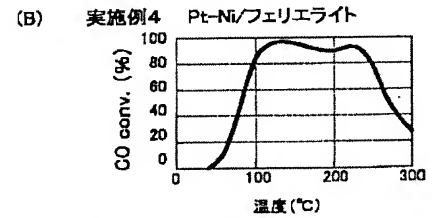
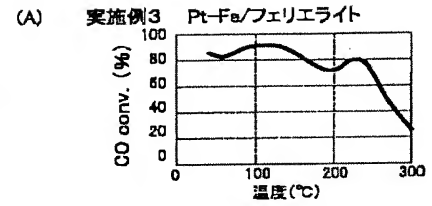
【図1】



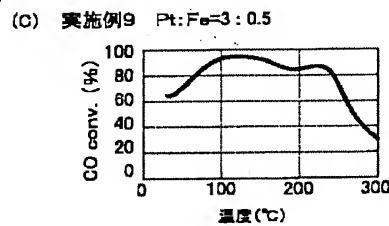
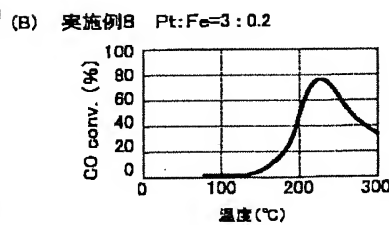
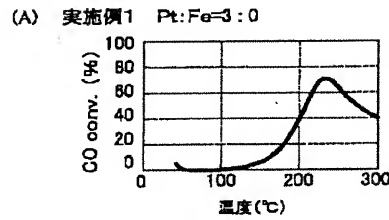
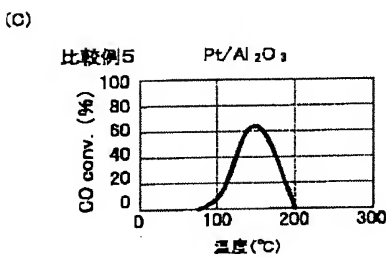
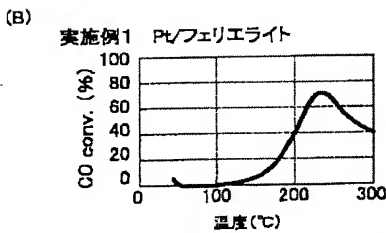
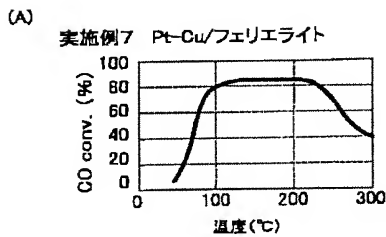
【図2】



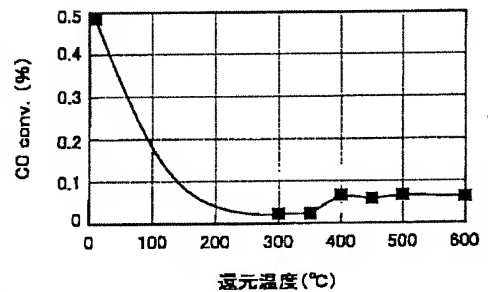
【図5】



【図6】

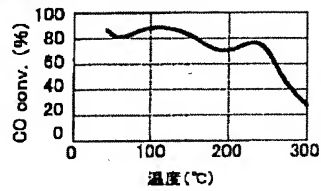


【図12】

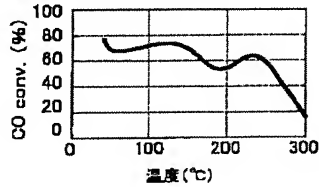
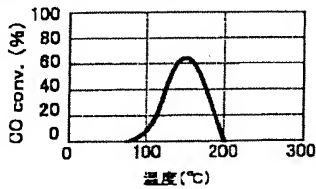


【図8】

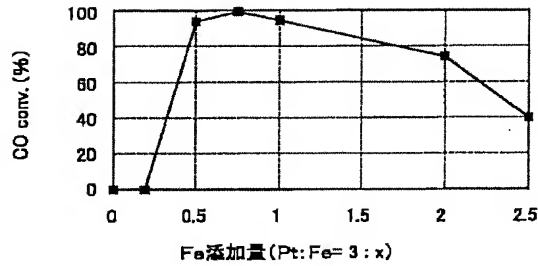
(A) 実施例10 Pt:Fe=3:1.0



(B) 実施例11 Pt:Fe=3:2.0

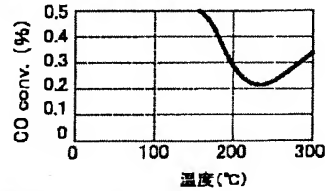
(C) 比較例5 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

【図9】

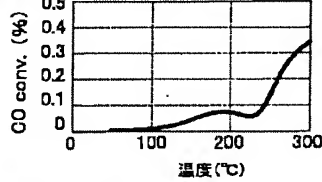


【図10】

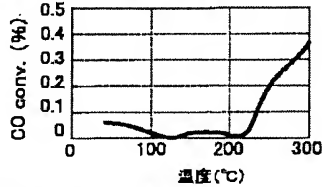
(A) 実施例12-1 還元処理無し



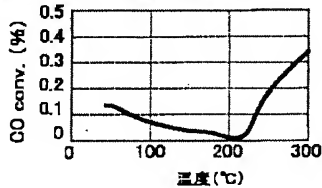
(B) 実施例12-2 300°C還元処理



(C) 実施例12-3 350°C還元処理

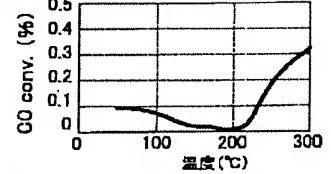


(D) 実施例12-4 400°C還元処理

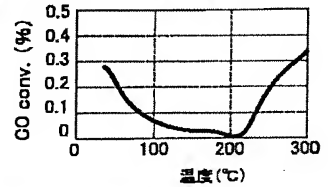


【図11】

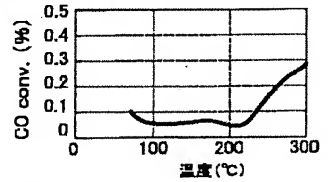
(A) 実施例12-5 450°C還元処理



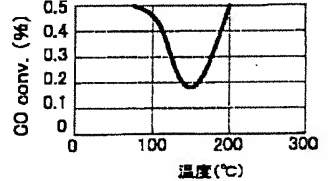
(B) 実施例12-6 500°C還元処理



(C) 実施例12-7 600°C還元処理

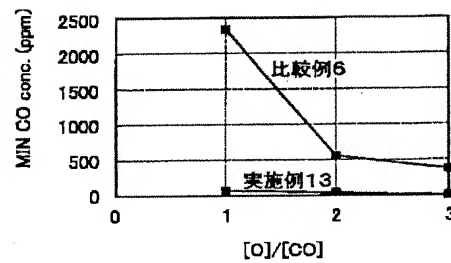


(D) 比較例5





【図13】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I     | テーマコード(参考) |
|----------------------------|------|---------|------------|
| C 0 1 B                    | 3/32 | C 0 1 B | A          |
|                            | 3/40 |         |            |
| C 1 0 K                    | 3/04 | C 1 0 K |            |
| H 0 1 M                    | 8/06 | H 0 1 M | G          |

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EB31  
 4G069 AA03 AA08 BA07A BA07B  
 BA45A BC29A BC31A BC31B  
 BC58A BC62A BC62B BC66A  
 BC66B BC67A BC67B BC68A  
 BC68B BC70A BC71A BC72A  
 BC74A BC75A BC75B CC29  
 CC32 DA05 EA01Y EA02Y  
 EA19 EC12X FA02 FA03  
 FB13 FB23 FB44 FC07 FC08  
 ZA11A ZA11B ZA13A ZA13B  
 ZC07 ZD01 ZD06  
 4G140 EA02 EA03 EA06 EB31  
 4H060 AA03 AA04 BB11 BB33 DD01  
 EE03 FF02 GG02  
 5H027 BA01 BA16